

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-213418

(43)Date of publication of application : 30.07.2003

(51)Int.Cl.

C23C 16/34
H01L 21/28
H01L 21/285

(21)Application number : 2002-010473

(71)Applicant : TOKYO ELECTRON LTD

(22)Date of filing : 18.01.2002

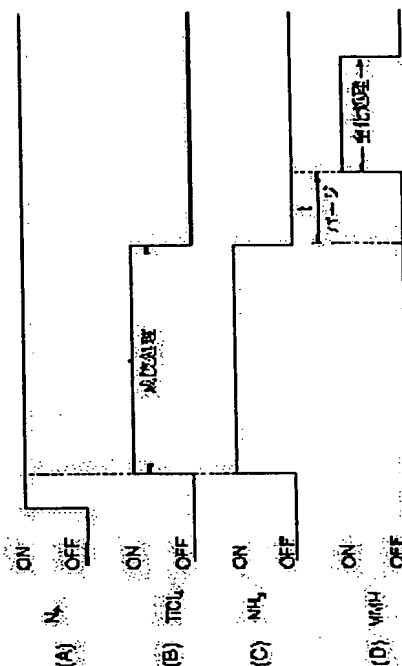
(72)Inventor : MURAKAMI MASASHI

(54) FILM DEPOSITION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of depositing a metallic nitride film which has a low chlorine concentration and a reduced resistivity, and in which the occurrence of cracks can be suppressed.

SOLUTION: In the method of depositing a metallic nitride film on the surface of the body to be treated whose temperature is made into the relatively low one in a treatment vessel 12 capable of evacuation, a metallic source gas and a first nitrogen-containing reducing gas are fed to form a metal-containing film, and, after that, the metal-containing film is further subjected to nitriding treatment in the presence of a second nitrogen-containing reducing gas under the process conditions where process pressure is ≥ 13.3 Pa (100 mTorr), the partial pressure of the second nitrogen-containing reducing gas is ≥ 0.4 Pa (3 mTorr), and the temperature of the body to be treated is within the range of 300 to 550° C.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the membrane formation approach which forms a metal nitride in the front face of the processed object comparatively made by low temperature within the processing container made possible by vacuum suction Supply metal source gas and the 1st nitrogen content reducing gas, and the metal content film is formed. A process pressure under existence of the 2nd nitrogen content reducing gas Then, more than 13.3Pa (100mTorr) The membrane formation approach characterized by the partial pressure of said 2nd nitrogen content reducing gas carrying out nitriding treatment of the metal content film further more than 0.4Pa (3mTorr) under the process conditions within the limits that the temperature of a processed object is 300-550 degrees C.

[Claim 2] In the membrane formation approach which forms a metal nitride in the front face of the processed object comparatively made by low temperature within the processing container made possible by empty length Metal source gas is supplied intermittently, supplying inert gas continuously. While supplying the 1st nitrogen content reducing gas to supply and coincidence of said metal source gas, the 2nd nitrogen content reducing gas is supplied in a period shorter than between this intestinal stasis also between the intestinal stasis of said metal source gas. A process pressure under existence of the 2nd nitrogen content reducing gas More than 13.3Pa (100mTorr) The membrane formation approach characterized by the partial pressure of said 2nd nitrogen content reducing gas carrying out nitriding treatment of the metal content film further more than 0.4Pa (3mTorr) under the process conditions within the limits that the temperature of a processed object is 300-550 degrees C.

[Claim 3] The membrane formation approach according to claim 2 characterized by supplying said 1st nitrogen content reducing gas to supply and coincidence of said 2nd nitrogen content reducing gas when supplying said 2nd nitrogen content reducing gas between the intestinal stasis of said metal source gas.

[Claim 4] Said metal source gas is TiCl_4 . It is gas and said 1st nitrogen content reducing gas is NH_3 . The membrane formation approach according to claim 1 to 3 characterized by being gas.

[Claim 5] Said 2nd nitrogen content reducing gas is the membrane formation approach according to claim 1 to 4 characterized by being gas chosen from the group which consists of a hydrazine, monomethylhydrazine, and dimethylhydrazine.

[Claim 6] The membrane formation approach according to claim 1 to 5 that temperature of said processed object is characterized by being within the limits of 300-450 degrees C.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the membrane formation approach of making metal nitrides, such as TiN (titanium nitride RAIDO) film, depositing on the front face of processed objects, such as a semi-conductor wafer.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is important, in order that it may be in the inclination which makes circuitry multilayer-interconnection structure according to the request of the latest densification and high integration and embedding techniques, such as a beer hall which is the connection of the contact hole, lower layer aluminum wiring, and the upper aluminum wiring which are the connection of a lower layer device and the upper aluminum wiring, may generally aim at both electric connection in this case, if it is in a semiconductor device.

[0003] Although aluminum and a tungsten are generally used for embedding, such as a contact hole and a beer hall, since the diffusion layer formed into silicon in response to the attack by the fluorine in these boundary parts will be destroyed or adhesion with the upper layer will deteriorate if these embedding metals are directly formed on a lower layer silicon layer or aluminum wiring, in the current semiconductor device with which power-saving and high-speed operation are demanded, it is not desirable.

[0004] Then, in order to prevent the above-mentioned phenomenon, before embedding a contact hole, SURUHORU, etc. with a tungsten, it continues throughout a wafer front face including the front face in a hole, and the barrier metal layer is formed thinly, and embedding a hole with a tungsten from on this is performed. As an ingredient of this barrier layer, it is common to use the two-layer structure of Ti/TiN (titanium nitride RAIDO) and TiN film monolayer structure. As this related technique, they are JP,6-89873,A, JP,10-106974,A, and Decomposition, for example. Property of Methylhydrazine with Titanium Nitridation at Low Temperature (P. 934-938, J.Electrochem.Soc., Vol.142 No.3, March 1995) etc.

[0005] if for example, the TiN film is explained taking the case of the case where it forms independently -- as membrane formation gas -- for example, TiCl₄ Gas and NH₃ the inside of the processing container by which vacuum suction is carried out in this using gas -- time amount predetermined to coincidence -- it introduces continuously and the TiN film is deposited on a wafer front face with Heat CVD (Chemical Vapor Deposition) at predetermined process temperature. And it is TiCl₄ within the same processing container after formation of the TiN film. Gas is NH₃ without passing. So-called NH₃ to which only predetermined time amount passes only gas He performs the postflow of gas and is trying to eliminate Cl element which remains in the TiN film. The reason for performing this postflow is that resistivity will increase or membranous corrosion will occur if Cl element exists in the film.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, in order to prevent line breadth and thickness becoming smaller and giving a heat damage to each membrane type to which the process temperature at the time of membrane formation of the above-mentioned TiN film exists in this lower layer for this reason by detailed-izing and high integration of a semiconductor integrated circuit, it is desirable to set it as the lowest possible temperature. For example, there is a property that the insulator layer of a certain kind with the high dielectric constant used for a capacitor is inferior to the thermal resistance in a pyrosphere. then -- if it is in the former -- about 560-600 degrees C -- although the TiN film was comparatively formed by

the pyrosphere, if it was in recently, the about 450-degree C thing formed comparatively in a low-temperature region came to be tried.

[0007] Although Cl element which remains in the film was fully able to be eliminated and this part was able to be nitrified when the postflow of ammonia was performed by the pyrosphere as mentioned above however, when the TiN film is formed in a low-temperature region The inclination which the concentration of Cl element which remains in the film not only becomes high, but a nitrogen element is not fully permuted by the part of Cl element eliminated even if it performed the postflow of ammonia, but is emasculated on atomic level, and an opening produces was suited. And the presentation of the film itself became coarse by this opening, by becoming or exposing a wafer into atmospheric air in such an opening that it is easy to generate a crack, the oxygen in atmospheric air and the oxygen in moisture entered, it reacted with Ti atom of an active state, and there was a problem of making the resistivity (specific resistance) of the film itself increase.

[0008] Furthermore, when forming the TiN film in a low-temperature region which was mentioned above, it is a powder-like compound, for example, $TiNCl_x$, in the TiN film. It generated and there was also a problem that the film will carry out abnormality growth. It was not enough, although using a hydrazine and performing a postflow after membrane formation of the TiN film was proposed in order to solve the above-mentioned trouble (for example, JP,9-232313,A). This invention is originated paying attention to the above troubles that this should be solved effectively. The level of chlorine is low, and resistivity's is small, and the purpose of this invention has it in offering the membrane formation approach of the metal nitride which can also control generating of a crack. In addition, this invention is amelioration invention of the application (application for patent 2001-265243) which these people performed previously.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In the membrane formation approach which forms a metal nitride in the front face of the processed object comparatively made by low temperature within the processing container with which invention specified to claim 1 was made possible by vacuum suction Supply metal source gas and the 1st nitrogen content reducing gas, and the metal content film is formed. A process pressure under existence of the 2nd nitrogen content reducing gas Then, more than 13.3Pa (100mTorr) The partial pressure of said 2nd nitrogen content reducing gas is the membrane formation approach characterized by carrying out nitriding treatment of the metal content film further under the process conditions within the limits that the temperature of a processed object is 300-550 degrees C more than 0.4Pa (3mTorr). Thereby, 550 degrees C or less, even low temperature 450 degrees C or less has the low level of chlorine, and is small, and it becomes possible more preferably to make the metal nitride by which generating of a crack was also controlled and which membranous abnormality growth moreover does not have, either deposit of it. [of resistivity]

[0010] In the membrane formation approach which forms a metal nitride in the front face of the processed object comparatively made by low temperature within the processing container with which invention specified to claim 2 was made possible by empty length Metal source gas is supplied intermittently, supplying inert gas continuously. While supplying the 1st nitrogen content reducing gas to supply and coincidence of said metal source gas, the 2nd nitrogen content reducing gas is supplied in a period shorter than between this intestinal stasis also between the intestinal stasis of said metal source gas. A process pressure under existence of the 2nd nitrogen content reducing gas More than 13.3Pa (100mTorr) The partial pressure of said 2nd nitrogen content reducing gas is the membrane formation approach characterized by carrying out nitriding treatment of the metal content film further under the process conditions within the limits that the temperature of a processed object is 300-550 degrees C more than 0.4Pa (3mTorr).

[0011] When supplying said 2nd nitrogen content reducing gas between the intestinal stasis of said metal source gas so that it may specify to claim 3 in this case, said 1st nitrogen content reducing gas is supplied to supply and coincidence of said 2nd nitrogen content reducing gas. Moreover, said metal source gas is $TiCl_4$ so that it may specify, for example to claim 4. It is gas and said 1st nitrogen content reducing gas is NH_3 . It is gas. Moreover, as specified, for example to claim 5, said 2nd nitrogen content reducing gas is gas chosen from the group which consists of a hydrazine, monomethylhydrazine, and dimethylhydrazine. Moreover, as specified, for example to claim 6, the temperature of said processed object is within the limits of 300-450 degrees C.

[0012]

[Embodiment of the Invention] Below, one example of the membrane formation approach concerning this invention is explained in full detail based on an accompanying drawing. The cross-section block diagram showing the processor which enforces the membrane formation approach which drawing 1 requires for this invention, Drawing in which drawing 2 shows the timing of supply of the various gas of the 1st example of this invention approach, The graph which shows the measurement result of Cl concentration in the TiN film when drawing 3 changes various wafer temperature (existence of MMH processing), The graph which shows the result of the X-ray analysis of the TiN film when drawing 4 changes various partial pressures of MMH gas, The graph and drawing 6 which show the measurement result of Cl concentration in the TiN film when drawing 5 changes various partial pressures of MMH gas in case wafer temperature is 450 degrees C are a graph which shows the measurement result of Cl concentration in the TiN film when changing various partial pressures of MMH gas in case wafer temperature is 600 degrees C. Here, the TiN film is explained taking the case of the case where membranes are formed, as a metal nitride, using plasma-CVD membrane formation equipment as a processor.

[0013] The plasma-CVD membrane formation equipment 10 as this processor has the processing container 12 fabricated in the shape of a cylinder object with aluminum, nickel, the aluminium alloy, or the nickel alloy so that it may illustrate. The shower head section 16 which has many blow-of-gas holes (passage) 14A and 14B is formed in the inferior surface of tongue, and, thereby, for example, membrane formation gas etc. can be introduced now into the head-lining section of this processing container 12 to the processing space S in the processing container 12 as raw gas. While a separation partition is carried out, each above-mentioned gas nozzles 14A and 14B are opened for free passage by two gas space 17A and 17B in each gas space 17A and 17B, respectively, and the inside of this shower head section 16 can mix two gas now for the first time in the processing space S. In addition, this gas supply gestalt is called a postmix.

[0014] This whole shower head section 16 is formed with conductors, such as aluminum, nickel, an aluminium alloy, or a nickel alloy, and serves as the up electrode. As for the periphery side of the shower head section 16 which is besides a section electrode, and the upper part side, the whole is covered by the insulator 18 which consists of a quartz, an alumina (aluminum 2O3), etc., and through this insulator 18, the above-mentioned shower head section 16 is attached in the state of an insulation, and is being fixed to the processing container 12 side. In this case, between each joint of the above-mentioned shower head section 16, an insulator 18, and the processing container 12, the seal member 20 which consists of an O ring etc. intervenes, respectively, and the airtightness in the processing container 12 is maintained.

[0015] And RF generator 24 which generates the high-frequency voltage of 450kHz is connected through the matching circuit 22 and the open/close switch 23, and high-frequency voltage is impressed to this shower head section 16 at the shower head section 16 which is the above-mentioned up electrode if needed. In addition, the frequency of this high-frequency voltage is not limited to 450kHz, but may use other frequencies, for example, 13.56 etc.MHz etc. And the taking-out inlet port 26 for carrying out taking-out close [of the wafer] is formed in the side attachment wall of this processing container 12, and a gate valve 28 is formed in this and it is made possible by closing motion. A load lock chamber, a transfer chamber, etc. which are not illustrated are connected to this gate valve 28.

[0016] Moreover, the exhaust port 30 is established in the pars basilaris ossis occipitalis of this processing container 12, the exhaust pipe 31 with which the vacuum pump which is not illustrated on the way was interposed in this exhaust port 30 is connected, and vacuum suction of the inside of the processing container 12 is made possible if needed. And in this processing container 12, in order to lay the semi-conductor wafer W as a processed object, the installation base 34 which stood up through the stanchion 32 from that pars basilaris ossis occipitalis is formed. This installation base 34 serves as the lower electrode, and can stand [high-frequency voltage] the plasma now to the processing space S between the installation base 34 which is this lower electrode, and the shower head section 16 which is the above-mentioned up electrode. This installation base 34 consists of ceramics, such as AlN, the whole arranges [this interior] it to a pattern configuration predetermined in the heating heater 36 which consists of resistors, such as a molybdenum line, and, specifically, it is embedded. The heater power source 38 is connected to this heating heater 36 through wiring 37, and power is supplied to the above-mentioned heating heater 36 if needed. Furthermore, in the interior of this installation base 34, in the molybdenum line etc., the body 40 of an electrode which becomes mesh-like (reticulated) by ***** covers field inboard throughout abbreviation, and is embedded. And this body 40 of an electrode is grounded through wiring 42. In addition, you may make it impress high-frequency voltage to this body 40 of an electrode as bias

voltage.

[0017] And it penetrates in this vertical direction and two or more pin holes 44 are formed in the above-mentioned installation base 34, for example, the product made from the quartz with which the lower limit was connected with each pin hole 44 common to the connection ring 46 pushes up, and the pin 48 is held in the state of loosely fitting. and the above-mentioned connection ring 46 -- a container pars basilaris ossis occipitalis -- penetrating -- the upper and lower sides -- it connects with the upper limit of the frequent appearance rod 50 prepared movable, and the lower limit of this frequent appearance rod 50 is connected to the air cylinder 52. Thereby, each above-mentioned push raising pin 48 is made to appear upwards frequently from the upper limit of each pin hole 44 at the time of delivery of Wafer W. Moreover, the bellows 54 made possible by telescopic motion is interposed in the penetration section to the container pars basilaris ossis occipitalis of the above-mentioned frequent appearance rod 50, and it can go up and down, the above-mentioned frequent appearance rod 50 maintaining the airtightness in the processing container 12.

[0018] And the focal ring 56 for making the processing space S concentrate the plasma on the periphery section of this installation base 34 that is a lower electrode is formed. Moreover, gas piping 58A and 58B is connected to the head-lining section of the above-mentioned shower head section 16, respectively so that it may be open for free passage to each above-mentioned gas space 17A and 17B. From one gas piping 58B, it is N₂ which is inert gas. TiCl₄ which is gas or Ar gas metallurgy group source gas Gas can be supplied now with carrier gas (for example, N₂ gas). Moreover, from gas piping 58A of another side, it is NH₃ which is the 1st nitrogen content reducing gas. H₂ which is gas, Ar gas which is plasma assistance, and reducing gas Gas and the above NH₃ MMH (monomethylhydrazine) which is one of the 2nd nitrogen content reducing gas with reducing power more powerful than gas can be supplied now.

[0019] Here, although the above-mentioned explanation has indicated all the gas used in the example mentioned later, each above-mentioned gas is not altogether used in one membrane formation process, but only required gas is supplied according to each example mentioned later. Therefore, supply and supply interruption can perform each above-mentioned gas according to an individual alternatively if needed, respectively as a matter of course, and control of flow is also made possible according to the individual. Moreover, although RF generator 24 which generates the plasma here is formed, membrane formation processing by the mere heat CVD may be performed without using the plasma depending on an example, and the membrane formation equipment for example, by lamp heating may perform membrane formation processing by such heat CVD.

[0020] First, the 1st example of the membrane formation approach is explained with reference to drawing 2. In this 1st example, all processings are performed without using the plasma. First, the TiN film is made to deposit as metal content film with Heat CVD. At this 1st example, it is N₂ as inert gas. Gas (refer to drawing 2 (A)) is used, and it is TiCl₄ as metal source gas. Gas (refer to drawing 2 (B)) is used, and it is NH₃ as 1st nitrogen content reducing gas. Gas (refer to drawing 2 (C)) is used. In addition, it is N₂ as inert gas. It may replace with gas and other inert gas, such as helium gas and Ar gas, may be used. As shown in drawing 2, only predetermined time amount passes each above-mentioned gas, and the TiN film is formed on a wafer front face as metal content film with Heat CVD. Wafer size is 8-12 inches, and the process conditions at this time are as follows. Wafer temperature is desirable in 300-550 degrees C, and the range of 300-450 degrees C and a process pressure is 13.3-1333Pa (0.1 - 10Torr). They are 40-666Pa (0.3 - 5Torr) and TiCl₄ preferably. The flow rate of gas is the range of 10 - 100sccm. It is 20 - 50sccm and NH₃ preferably. The flow rate of gas is the range of 30 - 1000sccm, and it is 100 - 500sccm and N₂ preferably. The flow rate of gas is the range of 350 - 2000sccm, and is 400 - 1000sccm preferably.

[0021] The TiN film of predetermined thickness is made to deposit on Wafer W under process conditions which were described above. Since Cl component is contained so much and many unreacted Ti atoms also exist in this TiN film, nitriding treatment is performed behind. That is, it will be TiCl₄ if membrane formation processing of the above-mentioned TiN film is completed next. Gas and NH₃ Supply of gas is suspended and it is N₂. Purge processing only whose predetermined time amount t exhausts the residual gas in a sink and the processing container 22 only for gas is performed.

[0022] Next, if this purge processing is completed, predetermined carries out the time amount style of the MMH by the predetermined flow rate as 2nd nitrogen content reducing gas, Cl component which remains in the above-mentioned TiN film, for example, unreacted TiCl_x etc., will be returned (X:1-3), nitriding treatment of the Ti atom will be carried out still more completely, and the abbreviation TiN film perfect as a

metal nitride will be formed. In addition, since this nitriding treatment eliminates Cl component which remains and makes abbreviation completeness nitride Ti atom, it is also called reforming processing. The process conditions at this time are as follows. N₂ Within the limits of 350 – 2000sccm, the flow rate of gas is desirable, the flow rate of 400 – 1000sccm and MMH gas is 10 or more sccms, and an important point is a point of setting up a process pressure more than 13.3Pa (100mTorr), and setting up the partial pressure of MMH gas more than 0.4Pa (3mTorr), and setting process temperature as 300–450 degrees C more preferably within the limits of 300–550 degrees C here.

[0023] Thus, by maintaining process conditions which were mentioned above, in spite of comparatively low temperature process temperature, it can also make resistivity small, and generating of a crack can be controlled it not only can control low the level of chlorine contained in the TiN film, but, and it becomes possible further to consider as the TiN film with which membranous abnormality growth was controlled. Here, since change of Cl concentration (existence of MMH processing) of the TiN film when changing various wafer temperature was measured and evaluated, the evaluation result is explained with reference to drawing 3. In drawing 3, O mark shows those without MMH processing, and – mark shows a case with MMH processing (those with nitriding treatment). The flow rate of MMH is 10sccm(s) (0.4Pa (3mTorr)) here. Although, as for Cl concentration, both are going up gradually, in order for extent of a rise [case / where he has no MMH processing] of Cl concentration to reduce Cl concentration in a **** cage, therefore the film low, in with MMH processing, it becomes clear that it is better to perform MMH processing, so that wafer temperature is variously changed to 450–650 degrees C, and from drawing 3 and wafer temperature is lowered. When putting in another way, even if it made temperature of wafer processing low, when performing MMH processing (nitriding treatment) like this invention, it became clear that Cl concentration could be made low enough to level equivalent to the case of the conventional approach which performed membrane formation processing at high wafer temperature without performing MMH processing.

[0024] Here, since crystalline evaluation of the TiN film when changing various partial pressures of MMH gas was performed using the X-ray-analysis machine, the evaluation result is explained with reference to drawing 4. Here, the crystallinity when changing the partial pressure of MMH gas to zero (with no flow rate), 0.4Pa (3mTorr) (flow rate: 10sccm), 1.9Pa (14mTorr) (flow rate: 50sccm), and 3.9Pa (29mTorr) (flow rate: 100sccm) variously, and performing nitriding treatment was measured.

[0025] The crystalline quality of the TiN film at this time is judged as a good thing, so that the degree of the peak in the crystal face (200) is high. Although the peak value H1 of the crystal face (200) in the case of having no MMH processing was not so high so that clearly from this graph, each peak value H2, H3, and H4 of the crystal face (200) in case the partial pressures of MMH gas are 0.4Pa, 1.9Pa, and 3.9Pa is high in an about twice as many abbreviation as this rather than the case where he has no above-mentioned MMH processing, respectively, and it became clear that the TiN crystal was formed good. Therefore, at the time of the nitriding treatment of the TiN film, the point that it was necessary to set the partial pressure of MMH gas as 0.4Pa or more was able to be checked.

[0026] Next, since Cl concentration in the TiN film when changing various partial pressures of MMH gas was evaluated, the evaluation result is explained with reference to drawing 5 and drawing 6. Here, the case (refer to drawing 6) of 600 degrees C was measured as the case (refer to drawing 5) where the wafer temperature at the time of a process is 450 degrees C, and reference. Moreover, a process pressure is 13.3Pa (100mTorr), and nitriding treatment time amount is 60 seconds and N₂. The flow rate of gas is 100sccm(s). Moreover, although the partial pressure of MMH gas has taken the case of 0Pa, 0.4Pa, 1.9Pa, and 3.9Pa, the flow rate of the MMH gas at that time is the same as the case where drawing 4 explains. In addition, the flow rate of MMH gas is also written together to drawing 5 and drawing 6. Cl concentration is falling small [every] as Cl concentration will fall rapidly to 7 atm/% abbreviation if a partial pressure is set to 0.4Pa, although Cl concentration has 12 atm/% abbreviation when the partial pressure of MMH gas is zero in the case of 450-degree C wafer temperature so that clearly from drawing 5, and it is not so desirable, and after that and a partial pressure increase. Therefore, the point that it was necessary to set the partial pressure of MMH gas as 0.4Pa or more rather than this point was able to be checked.

[0027] Moreover, since the process pressure was set as 13.3Pa (100mTorr) here, and the nitriding reaction of MMH gas was promoted so that the pressure was generally high, the point that it was necessary to also set up the process pressure at the time of nitriding treatment more than 13.3Pa (100mTorr) was able to be checked from this point. Moreover, although it becomes [Cl concentration] low far and is better than the case (refer to drawing 5) of the above-mentioned 450 degrees C when the wafer temperature at the time

of nitriding treatment is 600 degrees C so that clearly from this drawing 6 In this case, as explained previously, the stress of the substrate film which processing temperature becomes high too much and is formed by preceding becomes large, and since a heat damage, like a crack etc. goes into this film is given, the increment in specific resistance and degradation of barrier property break out.

[0028] Generally, the decomposition initiation temperature of MMH gas is about 150 degrees C, and is decomposed into abbreviation completeness at about 400 degrees C. And since MMH gas is required for a certain thing [that extent decomposition is carried out] in order to perform nitriding treatment efficiently; the lower limit of the wafer temperature at the time of nitriding treatment becomes about 300 degrees C of abbreviation. Therefore, wafer temperature must be more preferably set as 350–450 degrees C within the limits of 300–550 degrees C of abbreviation. In addition, when the problem of the thermal damage of the underground film of this TiN film does not arise, it may be made to perform nitriding treatment in an elevated-temperature field higher than the wafer temperature of 450 degrees C.

[0029] Although one processing explained taking the case of the case where the TiN film of desired thickness is formed, it is not limited to this but you may make it obtain the TiN film of desired thickness as a whole in the 1st example of the above by repeating membrane formation processing of the very thin metal content film and this nitriding treatment (reforming processing) two or more times. In this case, the thickness of the metal membrane formed of one membrane formation processing can choose many things, for example to several angstroms – 100Å of numbers from the thickness equivalent to the magnitude of one metal atom to the thickness equivalent to the magnitude of some metal atoms. Drawing 7 is drawing showing the timing of supply of the various gas of the 2nd example of this invention which performs membrane formation processing which was described above.

[0030] In this 2nd example, metal source gas is supplied intermittently, supplying inert gas continuously. While supplying the 1st nitrogen content reducing gas to supply and coincidence of said metal source gas, the 2nd nitrogen content reducing gas is supplied in a period shorter than between this intestinal stasis also between the intestinal stasis of said metal source gas. A process pressure under existence of the 2nd nitrogen content reducing gas More than 13.3Pa (100mTorr) The partial pressure of said 2nd nitrogen content reducing gas is characterized by carrying out nitriding treatment of the metal content film further under the process conditions within the limits that the temperature of a processed object is 300–550 degrees C more than 0.4Pa (3mTorr).

[0031] And at this 2nd example, it is N₂ as inert gas. Gas (refer to drawing 7 (A)) is used. As metal source gas, it is TiCl₄. Gas (refer to drawing 7 (B)) is used, and it is NH₃ as 1st nitrogen content reducing gas. Gas (refer to drawing 7 (C)) is used, and it is the above NH₃ as 2nd nitrogen content reducing gas. MMH gas (refer to drawing 7 (D)) with reduction more powerful than gas is used. Each above-mentioned gas is supplied in the shape of a pulse in time, as shown in drawing 7 . Namely, N₂ which is inert gas TiCl₄ which is metal source gas, supplying gas continuously NH₃ which gas is supplied intermittently and is the 1st nitrogen content reducing gas While supplying gas to supply and coincidence of the above-mentioned metal source gas, he is trying to supply the nitrogen content reducing gas of the above 2nd in a period shorter than between this intestinal stasis also between the intestinal stasis of the above-mentioned metal source gas. "ON" in drawing 7 shows the supply condition of gas, "OFF" shows the supply interruption condition of gas and this point is the same here also in drawing showing the timing of subsequent gas supply.

[0032] Thus, it is N₂ where vacuum suction of the inside of the processing container 12 is carried out. Gas is a sink and TiCl₄ continuously. Gas is a sink and NH₃ intermittently. Gas is TiCl₄. It passes to gas and coincidence, membrane formation processing of the TiN film is performed, and it is TiCl₄. Between [T1] the intestinal stasis of gas, MMH gas is passed once in a period shorter than this, and perfect nitriding treatment of the above-mentioned TiN film is performed. thereby -- depository (deposition of TiN film) -->N₂ Purge -->MMH flow (nitriding of TiN film) -->N₂ Purge --> depository -->N₂ purge -->MMH flow --> ** -- only a count [process / to say] as occasion demands is performed repeatedly. The TiN film accumulates as metal content film at the time of the above-mentioned depository, when it is a MMH flow, Cl (x:1–3) of TiCl_x which is residual chlorine and the unreacted by-product in the TiN film is returned, it escapes, and Ti atom is nitrided by abbreviation completeness (reforming processing). In addition, a depository shows the thing of deposition (membranous deposition). Here, it is TiCl₄. It is TiCl₄ to the degree from the time of carrying out supply initiation of the gas to a certain timing. The die length of the time of starting supply is defined as 1 cycle. In this example, the die length of 1 cycle is about abbreviation 40 second, and, of course, this die length of 1 cycle is within the limits of several seconds – about 60

seconds in fact [it is not limited and].

[0033] Moreover, TiCl_4 Gas and NH_3 For the days of supply T2 of the coincidence of gas, about 1 – 20 seconds and days-of-supply T3 when it is desirable and 1 – 10 seconds and MMH gas are independent are 1 – 10 seconds preferably about 1 to 20 seconds, and this days-of-supply T3 is TiCl_4 . It is located in the center of abbreviation between [T1] the intestinal stasis of gas. In addition, the film of the thickness for one layer of atoms can be formed by shortening more time amount of the supply time amount T2. An important point is a point of setting up process conditions like the 1st previous example here. That is, the process conditions at this time are as follows. In the range whose wafer temperature is 300–550 degrees C, preferably 300–450 degrees C, A process pressure is 40–666Pa (0.3 – 5Torr) and TiCl_4 in the range of 13.3–1333Pa (0.1 – 10Torr). The flow rate of gas in the range of 10 – 100sccm It is 20 – 50sccm and NH_3 preferably. The flow rate of gas is the range of 30 – 1000sccm, and it is 100 – 500sccm and N_2 preferably. The flow rate of gas is the range of 350 – 2000sccm, and is 400 – 1000sccm preferably.

[0034] Thus, it not only can control low the level of chlorine contained in the TiN film, but by covering multiple times and carrying out the sequential deposition of the detailed thin film intermittently, passing membrane formation gas intermittently, like the case of the 1st example, resistivity can also be made small, and it can also control generating of a crack, and it becomes possible further to consider as the TiN film with which membranous abnormality growth was controlled in spite of comparatively low temperature process temperature. As this 2nd example shows to drawing 7 especially, the both sides at the time of a depository are N_2 . The gas 4 which contributes to membrane formation since it is purged, i.e., TiCl_4 Gas and NH_3 It enables it to prevent it not only can improve the step hippo register of the level difference section, but that can eliminate gas completely, therefore overhanging of the TiN film occurs in SURUHORU, a contact hole, or a beer hall.

[0035] Moreover, NH_3 which is the 1st nitrogen content reducing gas although only MMH gas was passed as nitrogen content reducing gas at the time of the nitriding treatment (reforming processing) of this 2nd example, in addition as shown in the modification of drawing 8 You may make it pass gas to MMH gas and coincidence. According to this, it becomes possible to perform nitriding treatment of the TiN film more completely. Furthermore, for example, Ar gas is further added as plasma gas at the time of the nitriding treatment (reforming processing) in each above example, and you may make it stand the plasma at it. In this case, NH_3 Only when performing a flow, while passing Ar gas, it impresses between the shower head sections 16 and the installation bases 34 which are the electrode of the upper and lower sides of high-frequency voltage, and the plasma is stood. Thereby, the nitriding force over the TiN film can be heightened further, and the perfect TiN film with more little level of chlorine can be formed. Moreover, when standing this plasma, it is H_2 as reducing gas. If gas is passed, the nitriding force can be raised further.

[0036] Although MMH was used as 2nd powerful nitrogen content reducing gas of reducing power if it was in each above example, it is not limited to this but other gas, such as a hydrazine and dimethylhydrazine, may be used. Moreover, although explained taking the case of the case where the TiN film is formed as a metal nitride here, it is not limited to this, but also when forming other metal nitrides, such as WN film and TaN film, this invention approach can be applied. Moreover, although explained taking the case of the semiconductor wafer as a processed object, also when it is not limited to this but processes a LCD substrate, a glass substrate, etc., of course [in this example], this invention is applicable.

[0037]

[Effect of the Invention] As explained above, according to the membrane formation approach of this invention, the operation effectiveness which was excellent as follows can be demonstrated. According to this invention, the level of chlorine can make the metal nitride by which it was low, resistivity was also small and generating of a crack was also controlled and which membranous abnormality growth moreover does not have, either deposit.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-213418

(P2003-213418A)

(43) 公開日 平成15年7月30日 (2003.7.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
C 2 3 C 16/34		C 2 3 C 16/34	4 K 0 3 0
H 0 1 L 21/28	3 0 1	H 0 1 L 21/28	3 0 1 R 4 M 1 0 4
21/285		21/285	C

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-10473(P2002-10473)

(22) 出願日 平成14年1月18日 (2002.1.18)

(71) 出願人 000219967

東京エレクトロン株式会社

東京都港区赤坂五丁目3番6号

(72) 発明者 村上 誠志

東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター東京エレクトロン株式会社内

(74) 代理人 100090125

弁理士 浅井 章弘

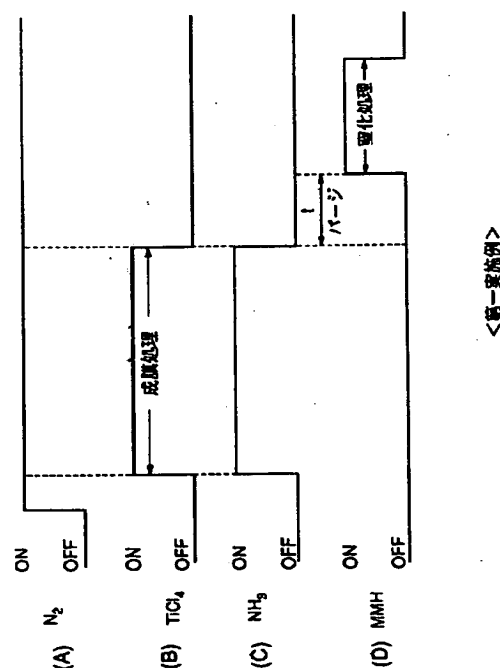
Fターム(参考) 4K030 AA03 AA09 BA18 BA38 CA04
CA12 JA09 JA10 LA154M104 BB30 DD45 DD79 DD86 FF18
HH16

(54) 【発明の名称】 成膜方法

(57) 【要約】

【課題】 塩素濃度が低く、抵抗率も小さく、クラックの発生も抑制できる金属窒化膜の成膜方法を提供する。

【解決手段】 真空引き可能になされた処理容器12内にて比較的低温になされた被処理体の表面に金属窒化膜を形成する成膜方法において、金属ソースガスと第1の窒素含有還元ガスとを供給して金属含有膜を形成し、その後、第2の窒素含有還元ガスの存在下にてプロセス圧力が13.3Pa(100mTorr)以上、前記第2の窒素含有還元ガスの分圧が0.4Pa(3mTorr)以上、被処理体の温度が300~550℃の範囲内のプロセス条件下で金属含有膜を更に窒化处理する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 真空引き可能になされた処理容器内にて比較的低温になされた被処理体の表面に金属窒化膜を形成する成膜方法において、

金属ソースガスと第1の窒素含有還元ガスとを供給して金属含有膜を形成し、その後、第2の窒素含有還元ガスの存在下にてプロセス圧力が13.3Pa(100mTorr)以上、前記第2の窒素含有還元ガスの分圧が0.4Pa(3mTorr)以上、被処理体の温度が300～550℃の範囲内のプロセス条件下で金属含有膜を更に窒化処理するようにしたことを特徴とする成膜方法。

【請求項2】 真空引き可能になされた処理容器内にて比較的低温になされた被処理体の表面に金属窒化膜を形成する成膜方法において、

不活性ガスを連続的に供給しつつ金属ソースガスを間欠的に供給し、第1の窒素含有還元ガスを、前記金属ソースガスの供給と同時に供給すると共に前記金属ソースガスの間欠期間にもこの間欠期間よりも短い期間で第2の窒素含有還元ガスを供給し、第2の窒素含有還元ガスの存在下にてプロセス圧力が13.3Pa(100mTorr)以上、前記第2の窒素含有還元ガスの分圧が0.4Pa(3mTorr)以上、被処理体の温度が300～550℃の範囲内のプロセス条件下で金属含有膜を更に窒化処理するようにしたことを特徴とする成膜方法。

【請求項3】 前記金属ソースガスの間欠期間において前記第2の窒素含有還元ガスを供給する時に、前記第2の窒素含有還元ガスの供給と同時に前記第1の窒素含有還元ガスを供給するようにしたことを特徴とする請求項2記載の成膜方法。

【請求項4】 前記金属ソースガスはTiCl₄、ガスであり、前記第1の窒素含有還元ガスはNH₃、ガスであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項5】 前記第2の窒素含有還元ガスは、ヒドラジン、モノメチルヒドラジン、ジメチルヒドラジンよりなる群より選択されるガスであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項6】 前記被処理体の温度が、300～450℃の範囲内であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の成膜方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体ウエハ等の被処理体の表面にTiN(チタンナイトライド)膜等の金属窒化膜を堆積させる成膜方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、半導体デバイスにあっては、最近の高密度化、高集積化の要請に応じて、回路構成を多層配線構造にする傾向にあり、この場合、下層デバイス

と上層アルミ配線との接続部であるコンタクトホールや下層アルミ配線と上層アルミ配線との接続部であるビアホールなどの埋め込み技術が、両者の電氣的な接続をはかるために重要になっている。

【0003】コンタクトホールやビアホール等の埋め込みには一般的には、アルミニウムやタングステンが用いられるが、これらの埋め込み金属を、下層のシリコン層やアルミニウム配線上に直接形成するとこれらの境界部分においてフッ素によるアタックを受けてシリコン中に形成された拡散層が破壊されたり、上層との密着性が劣化するので、省電力化及び高速動作が要求されている現在の半導体デバイスにおいては好ましくない。

【0004】そこで、上記現象を防止するためにコンタクトホールやスルホール等をタングステンで埋め込む前にホール内の表面を含むウエハ表面全域に亘ってバリアメタル層を薄く形成しておき、この上からタングステンでホールを埋め込むことが行なわれている。このバリア層の材料としては、Ti/TiN(チタンナイトライド)の2層構造やTiN膜単層構造を用いるのが一般的である。この関連技術としては、例えば特開平6-89873号公報、特開平10-106974号公報及びDecomposition Property of Methylhydrazine with Titanium Nitridation at Low Temperature (P. 934-938, J. Electrochem. Soc., Vol. 142 No. 3, March 1995)等に開示される。

【0005】例えば、TiN膜を単独で形成する場合を例にとって説明すると、成膜ガスとして例えばTiCl₄、ガスとNH₃、ガスを用い、これを真空引きされている処理容器内へ同時に所定の時間連続的に導入して所定のプロセス温度で、熱CVD(Chemical Vapor Deposition)によりウエハ表面上にTiN膜を堆積するようになっている。そして、TiN膜の形成後に、同一処理容器内にて、TiCl₄、ガスは流さないでNH₃、ガスのみを所定の時間だけ流す、いわゆるNH₃、ガスのポストフローを行い、TiN膜中に残存するCl元素を排除するようにしている。このポストフローを行う理由は、Cl元素が膜中に存在すると、抵抗率が増加したり、膜の腐食が発生するからである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、半導体集積回路の微細化及び高集積化により、線幅及び膜厚がより小さくなり、このため、上記TiN膜の成膜時のプロセス温度は、この下層に存在する各膜種に熱ダメージを与えることを防止するため、できるだけ低い温度に設定するのが好ましい。例えばキャパシタに用いる誘電率の高いある種の絶縁膜は高温域での耐熱性に劣る、という特性がある。そこで、従来にあっては、560～600℃程度の比較的高温域でTiN膜の成膜を行っていたが、

最近にあっては、450℃程度の比較的低温域で成膜を行うことが試みられるようになった。

【0007】上述のように高温域でアンモニアのポストフローを行った場合には、膜中に残存するC1元素を十分に排除してこの部分を窒化させることができたが、しかしながら、低温域でTiN膜を成膜した場合には、膜中に残存するC1元素の濃度が高くなるのみならず、アンモニアのポストフローを行っても排除されたC1元素の部分に十分に窒素元素が置換されず、原子レベルで空洞化して空隙が生じてしまう傾向にあった。そして、この空隙によって膜自体の組成が粗雑になってクラックが発生し易くなったり、或いはこのような空隙には、ウェハが大気中にさらされることにより大気中の酸素や水分中の酸素が入り込んで活性状態のTi原子と反応し、膜自体の抵抗率（比抵抗）を増加させる、といった問題があった。

【0008】更には、上述したような低温域でTiN膜を成膜する場合には、TiN膜中にパウダー状の化合物、例えばTiNC1₂が発生し、膜が異常成長してしまう、といった問題もあった。上記問題点を解決するために、TiN膜の成膜後にヒドラジンをを用いてポストフローを行うことを提案されているが（例えば特開平9-232313号公報）、十分なものではなかった。本発明は、以上のような問題点に着目し、これを有効に解決すべく創案されたものである。本発明の目的は、塩素濃度が低く、抵抗率も小さく、クラックの発生も抑制できる金属窒化膜の成膜方法を提供することにある。尚、本発明は、本出願人が先に行った出願（特願2001-265243）の改良発明である。

【0009】

【課題を解決するための手段】請求項1に規定する発明は、真空引き可能になされた処理容器内にて比較的低温になされた被処理体の表面に金属窒化膜を形成する成膜方法において、金属ソースガスと第1の窒素含有還元ガスとを供給して金属含有膜を形成し、その後、第2の窒素含有還元ガスの存在下にてプロセス圧力が13.3Pa（100mTorr）以上、前記第2の窒素含有還元ガスの分圧が0.4Pa（3mTorr）以上、被処理体の温度が300～550℃の範囲内のプロセス条件下で金属含有膜を更に窒化処理するようにしたことを特徴とする成膜方法である。これにより、550℃以下、より好ましくは450℃以下の低温でも、塩素濃度が低く、抵抗率も小さく、クラックの発生も抑制された、しかも膜の異常成長もない金属窒化膜を堆積させることが可能となる。

【0010】請求項2に規定する発明は、空引き可能になされた処理容器内にて比較的低温になされた被処理体の表面に金属窒化膜を形成する成膜方法において、不活性ガスを連続的に供給しつつ金属ソースガスを間欠的に供給し、第1の窒素含有還元ガスを、前記金属ソースガ

スの供給と同時に供給すると共に前記金属ソースガスの間欠期間にもこの間欠期間よりも短い期間で第2の窒素含有還元ガスを供給し、第2の窒素含有還元ガスの存在下にてプロセス圧力が13.3Pa（100mTorr）以上、前記第2の窒素含有還元ガスの分圧が0.4Pa（3mTorr）以上、被処理体の温度が300～550℃の範囲内のプロセス条件下で金属含有膜を更に窒化処理するようにしたことを特徴とする成膜方法である。

10 【0011】この場合、例えば請求項3に規定するように、前記金属ソースガスの間欠期間において前記第2の窒素含有還元ガスを供給する時に、前記第2の窒素含有還元ガスの供給と同時に前記第1の窒素含有還元ガスを供給する。また、例えば請求項4に規定するように、前記金属ソースガスはTiCl₄、ガスであり、前記第1の窒素含有還元ガスはNH₃、ガスである。また、例えば請求項5に規定するように、前記第2の窒素含有還元ガスは、ヒドラジン、モノメチルヒドラジン、ジメチルヒドラジンよりなる群より選択されるガスである。また、例

20 えば請求項6に規定するように、前記被処理体の温度が、300～450℃の範囲内である。
【0012】
【発明の実施の形態】以下に、本発明に係る成膜方法の一実施例を添付図面に基ついて詳述する。図1は本発明に係る成膜方法を実施する処理装置を示す断面構成図、図2は本発明方法の第1実施例の各種ガスの供給のタイミングを示す図、図3はウェハ温度を種々変更した時のTiN膜中のC1濃度（MMH処理の有無）の測定結果を示すグラフ、図4はMMHガスの分圧を種々変更した時のTiN膜のX線分析の結果を示すグラフ、図5はウェハ温度が450℃の場合のMMHガスの分圧を種々変更した時のTiN膜中のC1濃度の測定結果を示すグラフ、図6はウェハ温度が600℃の場合のMMHガスの分圧を種々変更した時のTiN膜中のC1濃度の測定結果を示すグラフである。ここでは処理装置としてプラズマCVD成膜装置を用いて金属窒化膜としてTiN膜を成膜する場合を例にとって説明する。

30 【0013】図示するように、この処理装置としてのプラズマCVD成膜装置10は、例えばアルミニウム、ニッケル、アルミニウム合金、或いはニッケル合金により円筒体状に成形された処理容器12を有している。この処理容器12の天井部には、下面に多数のガス噴出孔（流路）14A、14Bを有するシャワーヘッド部16が設けられており、これにより処理ガスとして例えば成膜ガス等を処理容器12内の処理空間Sへ導入できるようになっている。このシャワーヘッド部16内は、例えば2つのガス空間17A、17Bに分離区画されると共に各ガス空間17A、17Bに上記各ガス噴射孔14A、14Bがそれぞれ連通されており、処理空間Sで2つのガスを初めて混合し得るようになっている。尚、こ

のガス供給形態をポストミックスと称する。

【0014】このシャワーヘッド部16の全体は、例えばアルミニウム、ニッケル、アルミニウム合金、或いはニッケル合金等の導電体により形成されており、上部電極を兼ねている。この上部電極であるシャワーヘッド部16の外周側や上方側は、例えば石英やアルミナ(A1, O₂)等よりなる絶縁体18により全体が覆われており、上記シャワーヘッド部16はこの絶縁体18を介して処理容器12側に絶縁状態で取り付け固定されている。この場合、上記シャワーヘッド部16と絶縁体18と処理容器12の各接合部間には、例えばリング等よりなるシール部材20がそれぞれ介在されており、処理容器12内の気密性を維持するようになっている。

【0015】そして、このシャワーヘッド部16には、例えば450kHzの高周波電圧を発生する高周波電源24がマッチング回路22及び開閉スイッチ23を介して接続されており、上記上部電極であるシャワーヘッド部16に必要に応じて高周波電圧を印加するようになっている。尚、この高周波電圧の周波数は450kHzに限定されず、他の周波数、例えば13.56MHz等を用いてもよい。そして、この処理容器12の側壁には、ウエハを搬出入するための搬出入口26が形成されており、これにはゲートバルブ28が設けられて開閉可能になされている。このゲートバルブ28には、図示しないロードロック室やトランスファチャンバ等が接続される。

【0016】また、この処理容器12の底部には排気口30が設けられており、この排気口30には、途中に図示しない真空ポンプ等が介設された排気管31が接続されて、処理容器12内を必要に応じて真空引き可能としている。そして、この処理容器12内には、被処理体としての半導体ウエハWを載置するためにその底部より支柱32を介して起立された載置台34が設けられている。この載置台34は下部電極を兼ねており、この下部電極である載置台34と上記上部電極であるシャワーヘッド部16との間の処理空間Sに高周波電圧によりプラズマを立て得るようになっている。具体的には、この載置台34は、例えば全体がAlN等のセラミックスよりなり、この内部に例えばモリブデン線等の抵抗体よりなる加熱ヒータ36が所定のパターン形状に配列して埋め込まれている。この加熱ヒータ36には、ヒータ電源38が配線37を介して接続されており、必要に応じて上記加熱ヒータ36に電力を供給するようになっている。更に、この載置台34の内部には、例えばモリブデン線等をメッシュ状(網状)に網み込んでなる電極本体40が面内方向に略全域に亘って埋め込まれている。そして、この電極本体40は配線42を介して接地されている。尚、この電極本体40にバイアス電圧として高周波電圧を印加するようにしてもよい。

【0017】そして、上記載置台34には、この上下方

向に貫通して複数のピン孔44が形成されており、各ピン孔44には、下端が連結リング46に共通に接続された例えば石英製の押し上げピン48が遊嵌状態で收容されている。そして、上記連結リング46は、容器底部に貫通して上下移動可能に設けた出沒ロッド50の上端に連結されており、この出沒ロッド50の下端はエアシリンダ52に接続されている。これにより、上記各押し上げピン48をウエハWの受け渡し時に各ピン孔44の上端から上方へ出沒させるようになっている。また、上記出沒ロッド50の容器底部に対する貫通部には、伸縮可能になされたベローズ54が介設されており、上記出沒ロッド50が処理容器12内の気密性を維持しつつ昇降できるようになっている。

【0018】そして、下部電極であるこの載置台34の周縁部に、プラズマを処理空間Sに集中させるためのフォーカスリング56が設けられている。また、上記シャワーヘッド部16の天井部には、上記各ガス空間17A、17Bに連通するように、ガス配管58A、58Bがそれぞれ接続されている。一方のガス配管58Bからは、不活性ガスであるN₂ガス、或いはArガスや金属ソースガスであるTiCl₄ガスをキャリアガス(例えばN₂ガス)と共に、供給できるようになっている。また、他方のガス配管58Aからは、第1の窒素含有還元ガスであるNH₃ガスや、プラズマアシストであるArガスや、還元ガスであるH₂ガスや、上記NH₃ガスよりも還元力の強い第2の窒素含有還元ガスの1つであるMMH(モノメチルヒドラジン)等を供給し得るようになっている。

【0019】ここで、上記説明では後述する実施例で用いる全てのガスを記載しているが、上記各ガスが1つの成膜プロセスにおいて全て用いられるのではなく、後述する各実施例に応じて必要なガスのみが供給される。従って、上記各ガスは、当然のこととしてそれぞれ必要に応じて個別に供給と供給停止が選択的に行うことができ、また、個別に流量制御も可能になされている。また、ここではプラズマを発生させる高周波電源24を設けているが、実施例によってはプラズマを用いずに単なる熱CVDによる成膜処理を行う場合もあり、そのような熱CVDによる成膜処理は、例えばランプ加熱による成膜装置で行ってもよい。

【0020】まず、図2を参照して成膜方法の第1実施例について説明する。この第1実施例では、プラズマを用いずに全ての処理を行う。まず、熱CVDにより金属含有膜としてTiN膜を堆積させる。この第1実施例では、不活性ガスとしてN₂ガス(図2(A)参照)を用い、金属ソースガスとしてはTiCl₄ガス(図2(B)参照)を用い、第1の窒素含有還元ガスとしてNH₃ガス(図2(C)参照)を用いる。尚、不活性ガスとしてN₂ガスに代えて、Heガス、Arガス等の他の不活性ガスを用いてもよい。上記各ガスを、図2に示す

ように所定の時間だけ流して熱CVDにより金属含有膜としてウエハ表面上にTiN膜の成膜を行う。ウエハサイズは例えば8~12インチであり、この時のプロセス条件は次の通りである。ウエハ温度が、例えば300~550℃の範囲で、好ましくは300~450℃、プロセス圧力が13.3~1333Pa(0.1~10 Torr)の範囲で、好ましくは40~666Pa(0.3~5 Torr)、TiCl₄、ガスの流量が10~100 sccmの範囲で、好ましくは20~50 sccm、NH₃、ガスの流量が30~1000 sccmの範囲で、好ましくは100~500 sccm、N₂、ガスの流量が350~2000 sccmの範囲で、好ましくは400~1000 sccmである。

【0021】上記したようなプロセス条件の下で、所定の厚さのTiN膜をウエハW上に堆積させる。このTiN膜中には、Cl成分が多量に含まれ、また、未反応のTi原子も多く存在するので、後に窒化処理を行う。すなわち、上記TiN膜の成膜処理が完了したならば、次に、TiCl₄、ガスとNH₃、ガスの供給を停止してN₂、ガスのみを所定の時間だけ流し、処理容器22内の残留ガスを排気するバージ処理を行う。

【0022】次に、このバージ処理が完了したならば、第2の窒素含有還元ガスとしてMMHを所定の流量で所定の時間流して、上記TiN膜中に残留するCl成分、例えば未反応のTiCl₄、(X:1~3)等を還元してTi原子を更に完全に窒化処理し、金属窒化膜として完全な略TiN膜を形成する。尚、この窒化処理は、残留するCl成分を排除してTi原子を略完全に窒化させることから改質処理とも称す。この時のプロセス条件は次の通りである。N₂、ガスの流量が350~2000 sccmの範囲内で、好ましくは400~1000 sccm、MMHガスの流量が10 sccm以上であり、ここで重要な点は、プロセス圧力を13.3Pa(100 mTorr)以上に設定し、MMHガスの分圧を0.4Pa(3 mTorr)以上に設定し、且つプロセス温度を300~550℃の範囲内、より好ましくは300~450℃に設定する点である。

【0023】このように、上述したようなプロセス条件を維持することによって、比較的低温なプロセス温度にもかかわらず、TiN膜中に含まれる塩素濃度を低く抑制できるのみならず、抵抗率も小さくでき、また、クラックの発生も抑制でき、更には、膜の異常成長が抑制されたTiN膜とすることが可能となる。ここで、ウエハ温度を種々変更した時のTiN膜のCl濃度(MMH処理の有無)の変化を測定して評価したので、その評価結果について図3を参照して説明する。図3中において、○印はMMH処理無しを示し、●印はMMH処理有り(窒化処理有り)の場合を示す。ここでMMHの流量は10 sccm(0.4Pa(3 mTorr))である。ウエハ温度を450~650℃まで種々変化させてお

り、図3から明らかなように、ウエハ温度を下げる程、両者ともにCl濃度は次第に上昇しているが、MMH処理有りの場合には、MMH処理無しの場合よりもCl濃度の上昇の程度は低くなっており、従って、膜中のCl濃度を低下させるには、MMH処理を行った方がよいことが判明する。換言すれば、ウエハ処理の温度を低くしても、本発明のようにMMH処理(窒化処理)を行えば、MMH処理を行うことなく高いウエハ温度で成膜処理を行った従来方法の場合と同等のレベルまでCl濃度を十分に低くできることが判明した。

【0024】ここで、MMHガスの分圧を種々変更した時のTiN膜の結晶性の評価をX線分析器を用いて行ったので、その評価結果について図4を参照して説明する。ここでは、MMHガスの分圧を、ゼロ(流量なし)、0.4Pa(3 mTorr)(流量:10 sccm)、1.9Pa(14 mTorr)(流量:50 sccm)及び3.9Pa(29 mTorr)(流量:100 sccm)に種々変化させて窒化処理を行った時の結晶性を測定した。

【0025】この時のTiN膜の結晶性の良否は、結晶面(200)におけるピークの度合いが高い程、良好なものとして判断される。このグラフから明らかなように、MMH処理無しの場合の結晶面(200)のピーク値H1はそれ程高くないが、MMHガスの分圧が0.4Pa、1.9Pa、3.9Paの場合の結晶面(200)の各ピーク値H2、H3、H4は、上記MMH処理無しの場合よりもそれぞれ略2倍程高くなっており、良好にTiN結晶が形成されていることが判明した。従って、TiN膜の窒化処理時には、MMHガスの分圧を0.4Pa以上に設定する必要がある点を、確認することができた。

【0026】次に、MMHガスの分圧を種々変更した時のTiN膜中のCl濃度の評価を行ったので、その評価結果について図5及び図6を参照して説明する。ここでは、プロセス時のウエハ温度が450℃の場合(図5参照)と参考として600℃の場合(図6参照)を測定した。また、プロセス圧力は13.3Pa(100 mTorr)、窒化処理時間は60秒、N₂、ガスの流量は100 sccmである。また、MMHガスの分圧は、0Pa、0.4Pa、1.9Pa及び3.9Paの場合をとっているが、その時のMMHガスの流量は、図4にて説明した場合と同じである。尚、図5及び図6にはMMHガスの流量も併記してある。図5から明らかなように、ウエハ温度450℃の場合には、MMHガスの分圧がゼロの時は、Cl濃度は略12 at%/もあり、あまり好ましくないが、分圧を0.4PaにするとCl濃度は略7 at%/まで急激に低下し、その後、分圧が増加するに従って、Cl濃度は僅かずつ低下している。従って、この点よりもMMHガスの分圧を0.4Pa以上に設定する必要がある点を、確認することができた。

【0027】また、ここではプロセス圧力を13.3 Pa (100 Torr) に設定しており、一般に圧力が高い程、MMHガスの窒化反応が促進されるので、この点より、窒化処理時のプロセス圧力も13.3 Pa (100 Torr) 以上に設定する必要がある点を、確認することができた。また、この図6から明らかなように、窒化処理時のウェハ温度が600℃の場合には、上記450℃の場合(図5参照)よりもCl濃度が遥かに低くなって良好であるが、この場合には、先に説明したように処理温度が高くなり過ぎて、先行して形成されている下地膜のストレスが大きくなり、この膜にクラック等が入る等の熱ダメージを与えるので、比抵抗の増加やバリア性の劣化が起きる。

【0028】一般に、MMHガスの分解開始温度は、150℃程度であり、400℃程度で略完全に分解する。そして、窒化処理を効率的に行うためには、MMHガスが或る程度分解されていることが必要であることから、窒化処理時のウェハ温度の下限値は略300℃程度になる。従って、ウェハ温度は略300～550℃の範囲内、より好ましくは350～450℃に設定しなければならぬことになる。尚、このTiN膜の地下膜の熱的ダメージの問題が生じない場合には、ウェハ温度450℃よりも高い高温領域で窒化処理を行うようにしてもよい。

【0029】上記第1実施例では、1回の処理で所望の厚さのTiN膜を形成する場合を例にとって説明したが、これに限定されず、非常に薄い金属含有膜の成膜処理とこの窒化処理(改質処理)とを複数回繰り返すことによって、全体として所望の厚さのTiN膜を得るようにしてもよい。この場合、1回の成膜処理により形成される金属膜の膜厚は、1つの金属原子の大きさに相当する厚さから、数個の金属原子の大きさに相当する厚さまで、例えば数Å～数100Åまで種々選択することが可能である。図7は上記したような成膜処理を行う本発明の第2実施例の各種ガスの供給のタイミングを示す図である。

【0030】この第2実施例では、不活性ガスを連続的に供給しつつ金属ソースガスを間欠的に供給し、第1の窒素含有還元ガスを、前記金属ソースガスの供給と同時に供給すると共に前記金属ソースガスの間欠期間にもこの間欠期間よりも短い期間で第2の窒素含有還元ガスを供給し、第2の窒素含有還元ガスの存在下にてプロセス圧力が13.3 Pa (100 Torr) 以上、前記第2の窒素含有還元ガスの分圧が0.4 Pa (3 Torr) 以上、被処理体の温度が300～550℃の範囲内のプロセス条件下で金属含有膜を更に窒化処理するようにしたことを特徴としている。

【0031】そして、この第2実施例では、不活性ガスとしてN₂ガス(図7(A)参照)を用い、金属ソースガスとしてはTiCl₄ガス(図7(B)参照)を用

い、第1の窒素含有還元ガスとしてNH₃ガス(図7(C)参照)を用い、第2の窒素含有還元ガスとして上記NH₃ガスよりも還元が強いMMHガス(図7(D)参照)を用いる。上記各ガスを、図7に示すように時間的にパルス状に供給する。すなわち不活性ガスであるN₂ガスを連続的に供給しつつ金属ソースガスであるTiCl₄ガスを間欠的に供給し、第1の窒素含有還元ガスであるNH₃ガスを、上記金属ソースガスの供給と同時に供給すると共に上記金属ソースガスの間欠期間にもこの間欠期間よりも短い期間で上記第2の窒素含有還元ガスを供給するようにしている。ここで図7中の"ON"はガスの供給状態を示し、"OFF"はガスの供給停止状態を示し、この点は以降のガス供給のタイミングを示す図でも同様である。

【0032】このように、処理容器12内を真空引きした状態で、N₂ガスは連続的に流し、TiCl₄ガスは間欠的に流し、NH₃ガスはTiCl₄ガスと同時に流してTiN膜の成膜処理を行い、TiCl₄ガスの間欠期間T1ではこれよりも短い期間でMMHガスを1回流して上記TiN膜の完全窒化処理を行っている。これにより、デポ(TiN膜の堆積)→N₂バージ→MMHフロー(TiN膜の窒化)→N₂バージ→デポ→N₂バージ→MMHフロー→……という工程が、必要に応じた回数だけ繰り返される。上記デポの時に金属含有膜としてTiN膜が堆積し、MMHフローの時にTiN膜中の残存塩素や未反応副生成物であるTiCl_x(x:1～3)等のClが還元されて抜けてTi原子が略完全に窒化(改質処理)される。尚、デポとはデポジション(膜の堆積)のことを示す。ここで、TiCl₄ガスがあるタイミングで供給開始した時点から、次にTiCl₄の供給を開始する時点までの長さを1サイクルと定義する。本実施例では、1サイクルの長さは略40秒程度であり、勿論この1サイクルの長さは限定されず、実際には例えば数秒～60秒程度の範囲内である。

【0033】また、TiCl₄ガスとNH₃ガスの同時の供給期間T2は1～20秒程度、好ましくは1～10秒、MMHガスの単独の供給期間T3は1～20秒程度、好ましくは1～10秒であり、この供給期間T3は、TiCl₄ガスの間欠期間T1の略中央に位置されている。尚、供給時間T2の時間をより短くすることにより原子一層分の厚さの膜を成膜することができる。ここで重要な点は、プロセス条件を、先の第1実施例と同様に設定する点である。すなわち、この時のプロセス条件は次の通りである。ウェハ温度が300～550℃の範囲で、好ましくは300～450℃、プロセス圧力が13.3～1333 Pa (0.1～10 Torr)の範囲で例えば40～666 Pa (0.3～5 Torr)、TiCl₄ガスの流量が10～100 sccmの範囲で、好ましくは20～50 sccm、NH₃ガスの流量が30～1000 sccmの範囲で、好ましくは100

～500 sccm、N₂ガスの流量が350～2000 sccmの範囲で、好ましくは400～1000 sccmである。

【0034】このように、成膜ガスを間欠的に流しつつ微細な薄膜を複数回に亘って間欠的に順次堆積させることによって、第1実施例の場合と同様に、比較的低温なプロセス温度にもかかわらず、TiN膜中に含まれる塩素濃度を低く抑制できるのみならず、抵抗率も小さくでき、また、クラックの発生も抑制でき、更には、膜の異常成長が抑制されたTiN膜とすることが可能となる。特に、この第2実施例では、図7に示すようにデポ時の両側がN₂パージとなっているので、成膜に寄与するガス、すなわちTiCl₄、ガスとNH₃、ガスを完全に排除でき、従って、段差部のステップカバレージを向上できるのみならず、スルホール、コンタクトホール、或いはビアホール等にTiN膜のオーバハングが発生することも防止することが可能となる。

【0035】また、この第2実施例の窒化処理（改質処理）時には、窒素含有還元ガスとしてMMHガスのみを流していたが、これに加えて、図8の変形例に示すように第1の窒素含有還元ガスであるNH₃、ガスをMMHガスと同時に流すようにしてもよい。これによれば、TiN膜の窒化処理をより完全に行うことが可能となる。また更に、以上の各実施例における窒化処理（改質処理）時に、プラズマガスとして例えばArガスを更に加えてプラズマを立てるようにしてもよい。この場合、NH₃フローを行う時のみにArガスを流すと共に高周波電圧を上下の電極であるシャワーヘッド部16と載置台34との間に印加してプラズマを立てる。これにより、TiN膜に対する窒化力を更に高めてより塩素濃度の少ない完全なTiN膜を形成することができる。また、このプラズマを立てる時、還元ガスとして例えばH₂ガスを流すようにすれば、窒化力を一層向上させることができる。

【0036】以上の各実施例にあっては、還元力の強い第2の窒素含有還元ガスとしてMMHを用いたが、これに限定されず、ヒドラジン、ジメチルヒドラジン等の他のガスを用いてもよい。また、ここでは金属窒化膜としてTiN膜を成膜する場合を例にとって説明したが、これに限定されず、WN膜、Ta₂N膜等の他の金属窒化膜

を成膜する場合にも本発明方法を適用することができる。また、本実施例では、被処理体として半導体ウエハを例にとって説明したが、これに限定されず、LCD基板、ガラス基板等処理する場合にも本発明を適用できるのは勿論である。

【0037】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の成膜方法によれば、次のように優れた作用効果を発揮することができる。本発明によれば、塩素濃度が低く、抵抗率も小さく、クラックの発生も抑制された、しかも膜の異常成長もない金属窒化膜を堆積させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る成膜方法を実施する処理装置を示す断面構成図である。

【図2】本発明方法の第1実施例の各種ガスの供給のタイミングを示す図である。

【図3】ウエハ温度を種々変更した時のTiN膜中のCl濃度（MMH処理の有無）の測定結果を示すグラフである。

【図4】MMHガスの分圧を種々変更した時のTiN膜のX線分析の結果を示すグラフである。

【図5】ウエハ温度が450℃の場合のMMHガスの分圧を種々変更した時のTiN膜中のCl濃度の測定結果を示すグラフである。

【図6】ウエハ温度が600℃の場合のMMHガスの分圧を種々変更した時のTiN膜中のCl濃度の測定結果を示すグラフである。

【図7】本発明の第2実施例の各種ガスの供給のタイミングを示す図である。

【図8】本発明の第2実施例の変形例の各種ガスの供給のタイミングを示す図である。

【符号の説明】

10 プラズマCVD成膜装置（処理装置）

12 処理容器

16 シャワーヘッド部（上部電極）

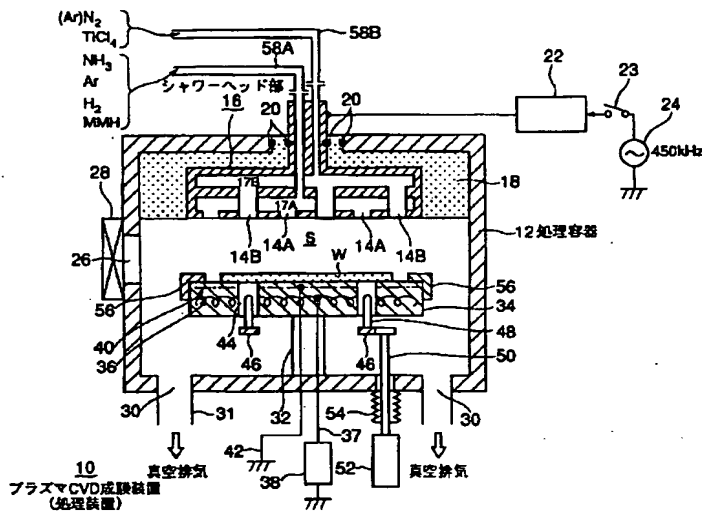
24 高周波電源

34 載置台（下部電極）

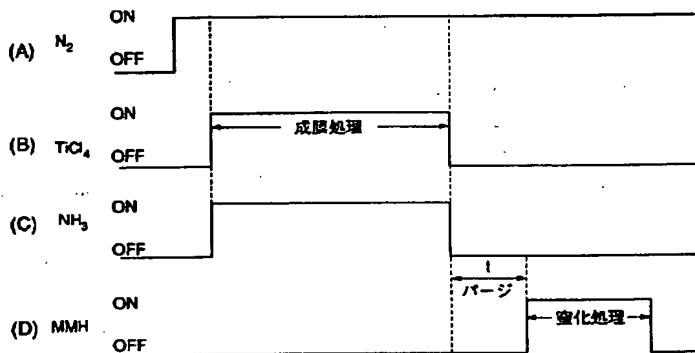
36 加熱ヒータ

W 半導体ウエハ（被処理体）

【図1】

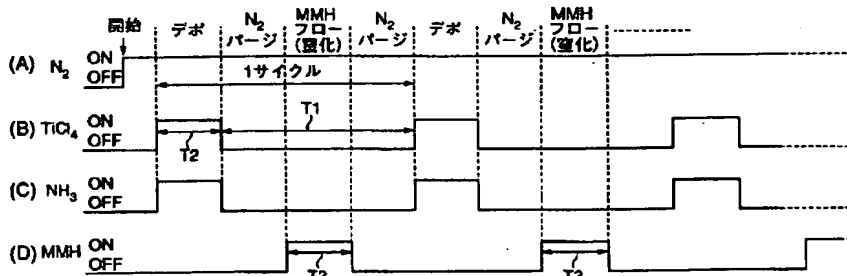


【図2】



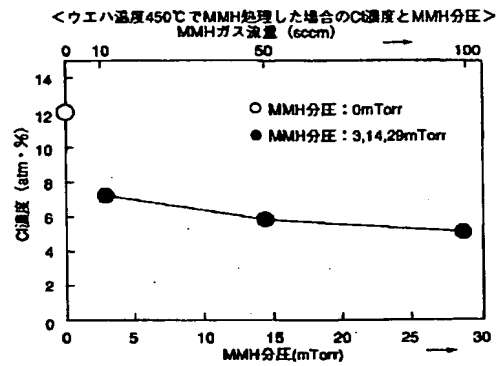
<第一実施例>

【図7】

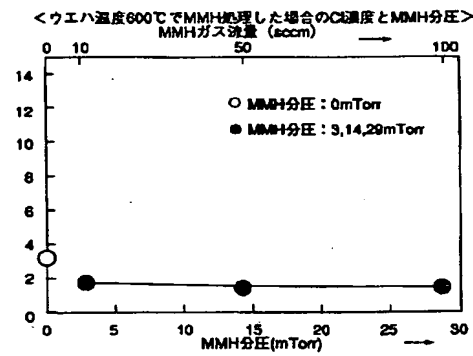


第2実施例

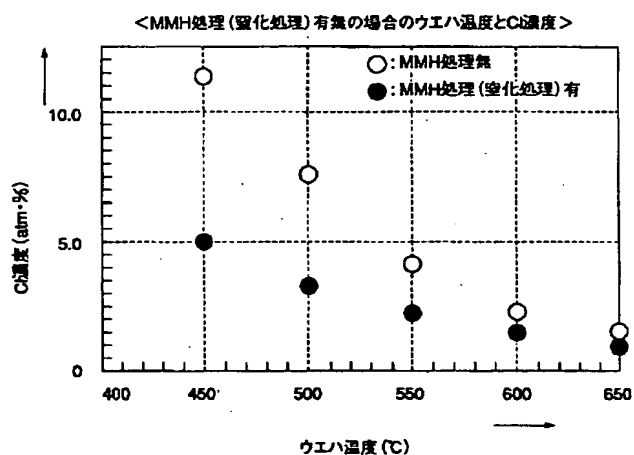
【図5】



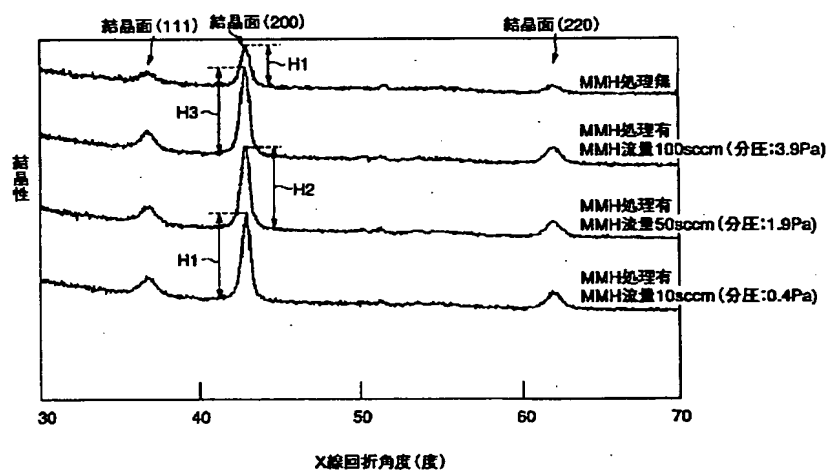
【図6】



【図3】



【図4】



【図8】

